

PAT-NO: JP02000104104A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 2000104104 A

TITLE: MANUFACTURE OF SAMARIUM-IRON-NITROGEN ALLOY  
POWDER

PUBN-DATE: April 11, 2000

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
KUME, MICHIYA	N/A
TADA, NOBUYUKI	N/A
ICHINOMIYA, TAKAHARU	N/A

INT-CL (IPC): B22F009/22, C22C001/00 , H01F001/06

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method of manufacturing an Sm-Fe-N alloy powder, capable of minimizing the amount of incorporation of expensive Sm and giving an alloy powder homogeneous in composition and being crystallographically minimal in heterogeneous phases when the Sm-Fe-N alloy powder is manufactured by a reduction-diffusion process.

SOLUTION: In the Sm-Fe-N alloy powder manufacturing method having a stage where oxides as raw material are subjected to reduction-diffusion, the oxides as raw material at least contain a double oxide of Sm and Fe, and the r-value of the oxides as raw material ranges from 10.6 to 12.4, where the r-value is defined by equation  $r = A_{Sm} / (A_{Sm} + A_{Fe})$

COPYRIGHT: (C)2000,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-104104

(P2000-104104A)

(43) 公開日 平成12年4月11日 (2000. 4. 11)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード <sup>*</sup> (参考)
B 2 2 F	9/22	B 2 2 F 9/22	A 4 K 0 1 7
C 2 2 C	1/00	C 2 2 C 1/00	J 5 E 0 4 0
H 0 1 F	1/06	H 0 1 F 1/06	A

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平10-274502

(22) 出願日 平成10年9月29日 (1998. 9. 29)

(71) 出願人 000226057

日亜化学工業株式会社

徳島県阿南市上中町岡491番地100

(72) 発明者 久米 道也

徳島県阿南市上中町岡491番地100 日亜化

学工業株式会社内

(72) 発明者 多田 宣行

徳島県阿南市上中町岡491番地100 日亜化

学工業株式会社内

(72) 発明者 一ノ宮 敬治

徳島県阿南市上中町岡491番地100 日亜化

学工業株式会社内

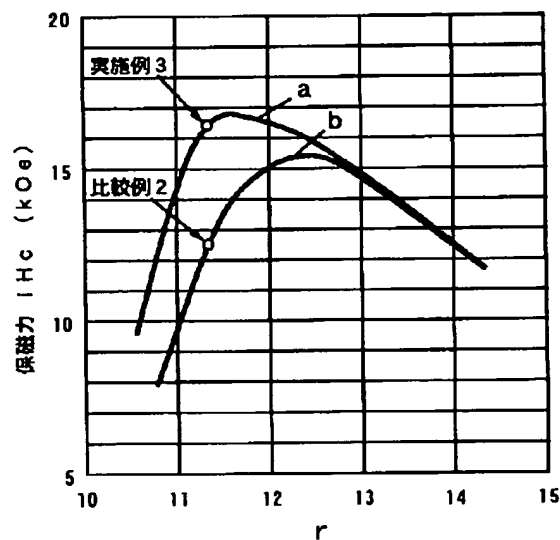
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 Sm-Fe-N系合金粉末の製造方法

(57) 【要約】

【目的】 Sm-Fe-N系合金粉末を還元拡散法を用いて製造する際に、高価なSmをできるだけ少なく仕込み、組成が均質で結晶的にも異相が少ない合金粉末を得ることを可能とするSm-Fe-N系合金粉末の製造方法を提供する。

【構成】 原料酸化物を還元拡散する工程を有するSm-Fe-N系合金粉末の製造方法において、該原料酸化物はSmとFeからなる複酸化物を少なくとも含み、該原料酸化物の $r$ 値は10.6~12.4の範囲であることを特徴とするSm-Fe-N系合金粉末の製造方法。但し、ここで、 $r$ 値は次式で定義され、ASm及びAFeは、それぞれ原料酸化物中のSm及びFeの原子数である。 $r = \text{ASm} / (\text{ASm} + \text{AFe}) \times 100$



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 原料酸化物を還元拡散する工程を有するSm-Fe-N系合金粉末の製造方法において、該原料酸化物はSmとFeからなる複酸化物を少なくとも含み、該原料酸化物のr値は10.6～12.4の範囲であることを特徴とするSm-Fe-N系合金粉末の製造方法。但し、ここで、r値は次式で定義され、ASm及びAFelは、それぞれ原料酸化物中のSm及びFeの原子数である。 $r = ASm / (ASm + AFe) \times 100$

【請求項2】 前記還元拡散反応は900～1100℃の温度範囲で行うことを特徴とする請求項1に記載のSm-Fe-N系合金粉末の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、還元拡散工程によるSm-Fe-N系合金粉末の製造方法に係り、特にSmの仕込み比率を低減できる該合金粉末の製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】Sm-Fe-N系合金粉末は次世代の永久磁石材料として期待されている。特に、Sm<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub>N<sub>3</sub>系の材料はニュークリエーションと呼ばれる保磁力発現機構を示し、結晶粒子の小粒子化、均一性がそのまま保磁力の大きさに結びつくという特徴をもつ。

【0003】数μmの小粒子であって均一な磁性体粒子を得るため、希土類酸化物粉末と遷移金属粉末を混合し、これをカルシウム蒸気中で加熱することで希土類酸化物を還元して、遷移金属中に拡散させる還元拡散法が知られている。還元拡散法は安価な希土類酸化物を使用できることや、合金が還元と同時に得られるという利点があり、永久磁石用のSmCo<sub>5</sub>金属間化合物、又はSm<sub>2</sub>Co<sub>17</sub>系合金の製造には広くこの方法が用いられている。また、この還元拡散法をSm-Fe-N系合金粉末の製造に適用するには、希土類元素と遷移金属を原料として還元拡散法を適用することは特開平5-279714号公報に開示されている。

【0004】この還元拡散法は一部の例外を除いて固相反応であるために、原料の希土類酸化物及び遷移金属の混合度が悪いと反応の均質性が低下し、生成物の組成が不均一になったり、目的外の異相が混入する。一方、希土類遷移金属系の金属間化合物、或いは合金が必要とする機能を発現するには、組成や結晶の均一性が重大な影響を与えることが多い。

【0005】Sm<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub>N<sub>3</sub>系合金粉末製造に還元拡散反応を適用する場合、構成元素金属のSm及びFeの仕込み割合について、SmがFeに比べ高揮発成分であることから、理論値よりもSmを余分に仕込む必要があった。それは、Smを余分に仕込まなければ均一な目標組成物が得られず、マクロ的には目標組成となっても、ミクロ的にみると、α-Feの析出がみられ、その結果、

保磁力、不可逆減磁等の磁気特性の低下を引き起こし、特に、ニュークリエーション型の保磁力発現機構をもつこの材料への影響は大である。SmをFeに対し過剰に仕込めば磁気特性は改善されるが、SmはFeに比べ非常に高価な材料であり、過剰なSmはできるだけ削減したい。また、一般的に、高揮発成分を過剰に仕込むと、電気炉の至る所へ析出し、電気炉の耐久性を損なうという問題がある。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】従って本願発明は上述した課題を解決することを目的とし、すなわち、Sm<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub>N<sub>3</sub>系合金粉末を還元拡散法を用いて製造する際に、高価なSmをできるだけ少なく仕込み、組成が均質で結晶的にも異相が少ない合金粉末を得ることを可能とするSm-Fe-N系合金粉末の製造方法を提供することである。

## 【0007】

【発明を解決するための手段】本発明者等は上述した課題を解決するために鋭意検討した結果、還元拡散法に使用する原料にSmとFeの複酸化物を使用することで、Smの仕込み比率削減が可能であることを新たに見だし本発明を完成した。

【0008】すなわち、本発明のSm-Fe-N系合金粉末の製造方法は、原料酸化物を還元拡散する工程を有するSm-Fe-N系合金粉末の製造方法において、該原料酸化物はSmとFeからなる複酸化物を少なくとも含み、該原料酸化物のr値は10.6～12.4の範囲であることを特徴とする。但し、ここで、r値は次式で定義され、ASm及びAFelは、原料酸化物のSm及びFeの原子数を示す。 $r = ASm / (ASm + AFe) \times 100$

【0009】また、前記還元拡散反応は、900～1100℃の温度範囲で行うことが好ましい。

## 【0010】

【発明の実施の形態】図1にSm<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub>N<sub>3</sub>系強磁性材料の原料仕込み比率 $r = ASm / (ASm + AFe) \times 100$ と、真の保磁力*i*H<sub>c</sub>の関係を示す。同図中の二本の曲線a、およびbはそれぞれ、本発明品と比較品について数多くのデータを基にプロットしたものである。ここにいる本発明品とは、還元拡散に供する原料中にSmとFeの複酸化物を含むものであり、その内容は実施例3に詳しく記されている。一方比較品とは、同じく還元拡散に供する原料中にSmとFeの複酸化物を含まないものであり、その内容は比較例1に詳しく記されている。なおSm<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub>N<sub>3</sub>系強磁性材料の真の保磁力は、その粒子径にも強く依存するので本発明品、比較品とも平均粒子径は3μmになるように調整してある。図1より、本発明品、比較品ともrの値が10.5より増加するに伴い保磁力が向上している。これはSm<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub>N<sub>3</sub>系強磁性材料の金属元素中のSm比率が、化学量論比で10.53であることに対応している。(r=2/(2+1

7)  $\times 100 = 10.53$ ) いずれの場合も、Smの仕込み比率は化学量論比よりも大きくする必要がある。これは主として金属Smの蒸発や酸化に起因する。

【0011】さて、図1によれば比較品ではr値が12.5で保磁力が極大に達するのに対し、本発明品では11.5で極大に達し、しかもその値が約1kOe大きい。これは、本発明では比較的高価なSmを少なくでき、しかも高特性が得られることを示している。

【0012】本発明品は、この混合物を一旦大気中で1100℃の温度で7時間加熱し、SmFeO<sub>3</sub>なる複酸化物を一部含む原料混合物を調製している。この原料混合物はSmFeO<sub>3</sub>、Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>及びFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>からなることがX線回折の結果判明している。この原料を還元拡散する前に、水素気流中600℃に加熱することで、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に含まれる酸素を除去し、その後金属カルシウムを混合してSmFeO<sub>3</sub>及びSm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に含まれる酸素を除去した。これに対し、比較例は上記方法において、Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の混合物を大気中で1100℃で加熱することなしに調製した。但し、本発明品の還元拡散温度は比較品に比べ100℃ほど低くした。それは、本発明品は還元拡散反応の反応性が向上したことで、比較的低温でも同等以上の磁気特性を発現しているからである。

【0013】還元拡散の原料に複酸化物を使用する本発明の方法を適用することにより、還元拡散の反応性を向上でき、還元拡散温度を低下することが可能となる。その結果、鉄に比べて蒸気圧の高いSm仕込み比率を低減することが可能となる。

【0014】金属Caの融点は842℃であり、また、金属Smの融点は1074℃である。従って、還元拡散反応は温度が1100℃以上あれば十分であるように思えるが、実際には反応性改善のために、Smの揮発も考慮して、1100～1200℃の範囲で行われていた。これに対し、複酸化物を使用する本発明の方法によると、還元拡散の反応性が向上するため、900～1100℃の範囲の温度で還元拡散反応を完結することが可能となる。

【0015】図2に $r = 11.4$ 一定とした場合のSm<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub>N<sub>3</sub>系強磁性材料の還元拡散温度と保磁力の関係を示した。図中の曲線a、曲線bはそれぞれ本発明品と比較品をプロットしたものである。本発明品は反応温度が低いところで保磁力が高く、還元拡散の温度が高くなるとともに高くなるが、1000℃においてほぼ飽和している。本発明品はピーク値において比較品より4.5kOeも高い保磁力を示している。

【0016】本発明の製造方法について詳述する。本発明が対象とするのはSm<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub>N<sub>3</sub>系強磁性材料であり、すなわち、希土類元素のSmとFeの合金を窒化した特定組成の粉体である。しかし、これらの元素に対し、不可避的な他の微量元素が混入したものについても適用可能である。このような元素として他の希土類元

素、Ni、Cr、Mn等他の遷移金属元素、アルカリ金属、アルカリ土類金属、水素、酸素、炭素、硼素等がある。

【0017】本願発明はSmとFeからなる複酸化物を少なくとも含むような原料を用いて、これを還元拡散を行うことにより酸化物を金属状態まで還元する。目的組成としてSm<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub>N<sub>3</sub>の強磁性材料を得る場合、Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を2:17に混合した複酸化物としてSm<sub>4</sub>Fe<sub>34</sub>O<sub>57</sub>が必要となるが、現実にはこのようなものは存在しない。標準状態で安定に存在し得るSmFeO<sub>3</sub>、Sm<sub>3</sub>Fe<sub>5</sub>O<sub>12</sub>、Sm<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub>等を複酸化物として使用する。

【0018】例えば、SmFeO<sub>3</sub>を複酸化物として使用する場合、SmFeO<sub>3</sub>を4モルとFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を15モル混合した原料を使用することで、原料の調製をすることができる。この場合、原料の調製はそれ以外に、種々の組み合わせが可能である。SmFeO<sub>3</sub>複酸化物にFe金属とFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を混合したものも原料として使用することができ、さらに、Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>も原料に加えて目的組成に調製することができる。この場合、混合方法は、粉砕用メディアを用いた湿式混合などの精密混合を行う必要がある。複酸化物と十分な混合がされてないと、複酸化物の効果を発現しないからである。

【0019】原料として使用するFeの酸化物として、例えば、FeO、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が使用することができる。また、加熱すると容易に酸化物を生成するような化合物も使用することができる。このような化合物として、例えば、Feの水酸化物、炭酸塩、蓆酸塩、硝酸塩、硫酸塩、塩化物塩等がある。

【0020】また、Smの酸化物、Feの酸化物、或いは加熱すれば容易に酸化物を生成する化合物は、いずれも平均粒子径10μm以下である必要がある。それは粒子径が大きいと複酸化物を生成する反応が起こりにくく、また、得られる合金粉末も大粒子化し磁気特性が低下するからである。好ましくは5μm以下であり、さらに好ましくは平均粒子径が0.2μmから2μmの範囲にあることが望ましい。

【0021】このようにして調製された原料に占める複酸化物の割合は、原料生粉の1wt%以上、好ましくは5wt%以上必要である。それは1wt%以下だと本発明の効果が期待できないからである。5wt%以上あるとその効果は磁気特性等応用特性に歴然と現れる。

【0022】なぜこのような微量の複酸化物が原料中に存在することで、本発明の効果が発現するのかについては、次のように推定している。還元拡散反応は、一般に還元剤によって金属に還元された希土類金属と遷移金属がそれぞれ固相のままで、互いに拡散しながら合金を形成していく反応である。反応が固相間であるため拡散には時間がかかるが、長すぎると粒子成長が進み、所望の粒子径より大きくなるため、反応時間には短時間に制限

され、その結果、拡散が十分でない部分が生じ、合金の組成が不均一になる。これに対し、複酸化物は、還元された時点で既に互いに拡散しており、直ちに合金が形成される。さらに残りの希土類金属、遷移金属も複酸化物由来の合金への拡散になるので、単体間の拡散よりも有利であり、結果として短時間で拡散、合金化が終了し、径が小さくかつ組成の均一な合金粒子ができる。

【0023】本発明を実現するためのもう一つの方法として、 $\text{Sm}_2\text{O}_3$ と $\text{Fe}_2\text{O}_3$ を2:17の比率で混合したものを原料として、これを600℃以上の温度で加熱すると、1100℃程度までの比較的低温では $\text{SmFeO}_3$ が生成しやすく、それより高温になるとそれに $\text{Sm}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ の複酸化物が混入するようになり、1400℃を超えると $\text{SmFeO}_3$ のピークはほとんど消失し、複酸化物として、 $\text{Sm}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ が主成分となる。このような場合、最初に原料として $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ になるようにR、Tの原料を添加混合しているために、複酸化物以外の原料成分として $\text{Fe}_2\text{O}_3$ が主として残留する。

【0024】複酸化物の定量は、複酸化物を既知量混合して得た原料のX線回折を測定し、複酸化物に特徴のあるピークの高さと複酸化物の混合濃度から検量線を作成することで行った。

【0025】このようなSmとFeの複酸化物を使用することにより、還元拡散反応をより低温で促進することができ、しかも、還元拡散工程の前に原料の補正をする必要がないため、加熱により得られた原料をそのまま還元拡散工程に供することができる。また、これら複酸化物を得るには $\text{Sm}_2\text{O}_3$ と $\text{Fe}_2\text{O}_3$ を上述したような高温で加熱することが必要となるが、この二種の酸化物から複酸化物を得る反応は、酸化雰囲気で行われ、Sm金属が遊離することはないため、Smの揮発の問題はない。

【0026】この反応をさらに低温で行わせるには、酸化物の混合時にフラックスを添加することで可能となる。フラックスとしては、B、C、N、P、S等の非金属元素化合物が使用可能である。またアルカリ金属或いはアルカリ土類金属のハロゲン化物も反応温度を低下する効果があり使用可能である。

【0027】本発明に使用する複酸化物を還元拡散工程に供する前に、予めFeに由来する酸化物を還元しておくことが好ましい。それは遷移金属酸化物を含んだ状態で還元拡散を行うと、還元剤の必要量が過剰となり、還元反応時の発熱により粒子が粗大化することのみならず、最悪の場合は爆発的な反応により生成物が炉内に飛散する危険があるからである。

【0028】遷移金属に由来する酸化物の還元剤として、遷移金属は還元できるが希土類元素は還元できない還元力を有するものを使用する。このような還元剤として、水素ガス、一酸化炭素、及びメタン、エタン、プロパン、ブタン等に代表される炭化水素がこれにあたる。これらの還元性ガスを炉内に導入し、還元雰囲気を形成

して加熱する。この還元反応時、遷移金属酸化物粉末に含まれる酸素は $\text{H}_2\text{O}$ あるいは $\text{CO}_2$ の形で徐々に除去される。この場合の加熱温度は200~1000℃の範囲である。200℃よりも低温では遷移金属酸化物の還元は起こりにくく、1000℃より高温では還元条件が強すぎ、生成した複酸化物は分解してまう。また、温度が高すぎると酸化物粒子が粒子成長と偏析を起こし、所望の粒子径から逸脱してしまうからである。従って、加熱温度は、より好ましくは300~900℃の範囲であり、400~800℃の範囲がさらに好ましい。還元拡散反応前の原料として複酸化物と遷移金属を混合しているような場合はこのような還元は必要としない。

【0029】還元拡散の工程では、複酸化物に含有される酸素と、残留するSm酸化物を還元することを目的とする。Smを還元するには、-2.30よりも還元電位の低い元素を混合して加熱することで可能となる。例えば、アルカリ金属としてLiは-3.04、Naは-2.71、Kは-2.93v、Rbは2.98v、Csは-2.92v、アルカリ土類金属の中でもCaは-2.87v、Srは-2.89v、Baは-2.912v、の還元電位をもち、該金属酸化物に混合して不活性ガス中で加熱することで、粒子中の希土類元素を金属に還元することができる。取り扱いの安全性及びコストの点から金属Ca（カルシウム）の使用が最も好適に使用することができる。

【0030】前記したアルカリ金属、アルカリ土類金属の還元剤は、粒状または粉末状の形で使用されるが、特にコストの点から粒度4メッシュ以下の粒状金属カルシウムが好適である。これらの還元剤は、反応当量の1.1~3.0倍量、好ましくは1.5~2.0倍量の割合で使用される。

【0031】還元拡散工程を経た後に窒化処理を行う。得られた $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 系の合金ブロックを、水洗処理工程に移行する前に、同じ炉内で引き続き窒素ガス、或いは加熱により分解して窒素を供給し得る化合物ガスを導入することで窒化することができる。還元拡散工程で得る合金ブロックはインゴット法とは異なり、多孔質塊状で得られるため、粉砕を行うことなく直ちに窒素雰囲気中で熱処理を行うことができ、これにより窒化が均一に行われる。この窒化処理は、上記還元のための加熱温度領域から降温させて、150~800℃の範囲で行い、300~600℃の範囲が好ましく、特に400~550℃の温度が最適である。この温度範囲で窒素を窒素雰囲気とすることにより窒化できる。窒化処理温度が150℃未満であると、窒素の拡散が不十分となり、窒化を均一に行うことが困難となる。さらに窒化温度が800℃を超えると、 $\alpha\text{-Fe}$ が析出するため、得られる合金粉末の磁気特性が著しく低下するという不都合を生じる。上記熱処理時間は、窒化が十分に均一に行われる程度に設定されるが、一般にこの時間は、10分~20

時間程度である。

【0032】窒化物も多孔質塊状の合金ブロックであり、これを水中に投入した際には、還元剤として使用した金属Ca、CaO、CaNの水和反応によって、崩壊すなわち微粉化が進行する。そして、デカンテーションにより生成したCa(OH)<sub>2</sub>懸濁物を分離し、さらに酸洗浄を行う。その後真空乾燥等の乾燥処理を経て、目的のSm<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub>N<sub>3</sub>強磁性材料を得る。また、窒化処理に先立ち、還元拡散工程後にSm<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub>系の合金ブロックの水洗を行ってもよい。

【0033】本発明により得られたSm<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub>N<sub>3</sub>は、機械的衝撃力による粉砕作用を受けていないので、従来の粉砕法により得られた同粉末に比べて特性面で優位性を持つ。ここでいう機械的衝撃による粉砕法とは粉末冶金工業では一般的に採用される方法であって、ジョークラッシャー、スタンプミル、ロールクラッシャー、ハンマーミル、ピンミル、ボールミル、振動ミル、アトライタ、サンドミル、ジェットミル、ホモジナイザー等を指すがこれらに限定されるものではない。

【0034】

【実施例】[実施例1] この実施例では複酸化物SmFeO<sub>3</sub>を調製し、それを原料として使用する場合について示す。平均粒径が0.3μmのSm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>と平均粒径1.3μmのα-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(ヘマタイト)をモル比で1:1の比率になるように秤量し、それをイオン交換水中で湿式ボールミル混合した。得られた混合品をアルミナ坩堝に充填し大気中で1100℃の温度で3時間焼成し、冷却後、乾式ボールミルを用いて解砕した。得られた粉末をCu-Kαを発生源とするX線回折測定を行った結果、2θで22.8°、31.9°、32.7°、33.1°、46.7°、58.9°の角度にピークを有するSmFeO<sub>3</sub>複酸化物が得られた。この複酸化物の平均粒径はフィッシャーサブシーブサイザーによる測定で1.5μmであった。

【0035】得られたSmFeO<sub>3</sub>の粉末509gと平均粒径5.3μmのカルボニル鉄754gを、窒素雰囲気乾式ボールミルで3時間混合し、取り出した粉末をさらに10mm以下の粒状金属カルシウム457gと混合した。この状態でr値は11.4となっている。得られた混合物を鋼製容器に入れ、ガス雰囲気炉の中でアルゴンガス雰囲気下1000℃の温度で1時間加熱して還元拡散を行った後、冷却した。引き続き同じ炉内に窒素ガスを流しながら450℃で20時間加熱して窒化した後冷却した。

【0036】得られた反応物をイオン交換水中に投入して、攪拌、デカンテーション、上澄み排水、注水、攪拌を8回繰り返したところ、清澄な上澄み中に合金粉末だけが沈降した状態となり、カルシウム分は除去されていた。この液を濾過し、固形分を真空乾燥して得られた粉末を窒素ガスをを用いたジェットミルで粉砕して、Sm<sub>2</sub>

Fe<sub>17</sub>N<sub>3</sub>系合金の粉末が得られた。

【0037】得られた合金の組成分布を調べるため、EPMAでサマリウム原子と鉄原子の濃度分布の観察を行ったところ、両元素とも濃度の偏りは認められなかった。さらに粉末X線回折によると、非常に微弱な回折ピークも含めて主相のSm<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub>N<sub>3</sub>系合金の回折ピーク以外のピークはなかった。

【0038】次に、得られたSm<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub>N<sub>3</sub>系合金粉末を最大磁場20kOeのVSM(振動試料型磁力計)で磁気特性を測定した。このとき、合金粉末微粉をパラフィンワックスと共にサンプルケースに詰め、ドライヤーでパラフィンワックスを溶融させてから20kOeの配向磁場でその磁化容易軸を描え、着磁磁場40kOeでパルス着磁した。またSm<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub>N<sub>3</sub>金属間化合物の真密度は7.66g/mlとし反磁場補正せずに評価した。試料測定の結果、残留磁化は8.2kG、保磁力は5.2kOeであった。

【0039】[実施例2] 実施例1で使用したSmFeO<sub>3</sub>の粉末509gと平均粒径1.3μmのα-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を1077g秤量し、イオン交換水中で30分間湿式ボールミル混合し、乾燥した。得られた混合粉末を水素ガスを流通させながら600℃で6時間加熱処理して還元した。還元物はX線回折の結果、SmFeO<sub>3</sub>複酸化物は変化はないが、α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>として加えた酸化物の大半はα-Feに還元され、一部α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が還元されずに残留していることが分かった。

【0040】還元粉末全量に対し、10mm以下の粒状金属カルシウム457gと混合した。この状態でr値は11.4となっている。得られた混合物を鋼製容器に入れ、ガス雰囲気炉の中でアルゴンガス雰囲気下1000℃の温度で1時間加熱して還元拡散を行った後、冷却した。引き続き同じ炉内に窒素ガスを流しながら450℃で20時間加熱して窒化した後、冷却した。その後は実施例1と同様にしてSm<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub>N<sub>3</sub>系合金粉末を得た。

【0041】得られた合金の組成分布を調べるため、EPMAでサマリウム原子と鉄原子の濃度分布の観察を行ったところ、両元素とも濃度の偏りは認められなかった。さらに粉末X線回折によると、非常に微弱な回折ピークも含めて主相のSm<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub>N<sub>3</sub>系合金の回折ピーク以外のピークはなかった。磁気特性は、残留磁化10.7kG、保磁力14.9kOeであった。

【0042】[実施例3] 平均粒径0.3μmのSm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の粉末650gと平均粒径1.3μmのα-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の粉末2316gをボールミルを用いてイオン交換水中で2時間湿式混合し乾燥した。この状態でr値は11.4となっている。この混合物を大気下1100℃で7時間加熱し、冷却後再度ボールミルを用いてイオン交換水中で8時間湿式粉砕を行ない乾燥して、複酸化物を含んだ目標組成の平均粒径0.9μmの原料粉末を得た。得られた粉末を、Cu-Kαを発生源とするX線回

折測定を行った結果、 $2\theta$ で $35.6^\circ$ のピークから $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ が、 $22.8^\circ$ 、 $31.9^\circ$ 、 $32.7^\circ$ 、 $33.1^\circ$ 、 $46.7^\circ$ 、 $58.9^\circ$ のピークから、 $\text{SmFeO}_3$ 結晶が生成していることが確認された。

【0043】この粉砕物を水素ガスを流通させながら $600^\circ\text{C}$ で4時間加熱処理をし、得られた粉末のX線回折測定を行った結果、 $35.6^\circ$ の $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ のピークは認められる程度に低下し、代わりに $44.7^\circ$ に $\alpha\text{-Fe}$ のピークが検出された。また、 $\text{SmFeO}_3$ 結晶に関するピークは変化なかった。このことから、水素中加熱処理により得られた粉末は、 $\text{SmFeO}_3$ と $\alpha\text{-Fe}$ を主相とし、少量の $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ を含んだ粉末であると結論される。

【0044】水素還元されて得た粉末全量に $10\text{mm}$ 以下の粒状金属カルシウム $448.3\text{g}$ を混合して、鋼製容器に入れ、ガス雰囲気炉の中でアルゴンガス雰囲気下 $1080^\circ\text{C}$ の温度で10分加熱した後、冷却した。引き続き同じ炉内に窒素ガスを流しながら $450^\circ\text{C}$ で20時間加熱した後、冷却した。得られた反応物をイオン交換水中に投入攪拌し、デカンテーション、上澄み排水、注水、攪拌を8回繰り返したところ、清澄な上澄み中に合金粉末だけが沈降した状態となり、カルシウム分は除去されていた。この液を濾過し、固形分を真空乾燥して、 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 系合金の粉末が得られた。

【0045】得られた合金の組成分布を調べるため、EPMAでサマリウム原子と鉄原子の濃度分布の観察を行ったところ、両元素とも濃度の偏りは認められなかった。さらに粉末X線回折によると、非常に微弱な回折ピークも含めて主相のサマリウム-鉄-窒素系合金の回折ピーク以外のピークはなかった。得られた合金粉末の磁気特性は、残留磁化 $11.5\text{KG}$ 、保磁力 $16.5\text{KOe}$ であった。

【0046】[実施例4]この実施例では複酸化物 $\text{Sm}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ を調製し、それを原料として使用する場合について示す。平均粒径が $0.3\mu\text{m}$ の $\text{Sm}_2\text{O}_3$ と平均粒径 $1.3\mu\text{m}$ の $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ （ヘマタイト）をモル比で3:5の比率になるように秤量し、それをイオン交換水中で湿式ボールミル混合した。得られた混合品をアルミナ増埴に充填し大気中で $1450^\circ\text{C}$ の温度で3時間焼成し、冷却後湿式ボールミルを用いて粉砕した。得られた粉末をCu-K $\alpha$ を発生源とするX線回折測定を行った結果、 $31.9^\circ$ 、 $35.1^\circ$ 、 $50.4^\circ$ 、 $52.7^\circ$ 、 $54.8^\circ$ 、 $68.5^\circ$ の角度にピークを有する $\text{Sm}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ 複酸化物が得られた。この複酸化物の平均粒径はフィッシャーサブシーブサイザーによる測定で $2.3\mu\text{m}$ であった。

【0047】得られた $\text{Sm}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ の粉末 $860\text{g}$ と $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の粉末 $1517\text{g}$ をボールミルを用いてイオン交換水中で30分湿式混合し、乾燥した。この状態でr値は $11.4$ となっている。この混合粉末を水素ガ

スを流通させながら $600^\circ\text{C}$ で6時間加熱処理して還元した。還元物はX線回折の結果、 $\text{Sm}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ 複酸化物は変化はないが、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ として加えた酸化物の大半は $\alpha\text{-Fe}$ に還元され、一部 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ が還元されずに残留していることが分かった。

【0048】得られた還元粉末全量に $10\text{mm}$ 以下の粒状金属カルシウム $896.9\text{g}$ を混合して、鋼製容器に入れ、ガス雰囲気炉の中でアルゴンガス雰囲気下 $1040^\circ\text{C}$ の温度で30分加熱した後、冷却した。引き続き同じ炉内に窒素ガスを流しながら $450^\circ\text{C}$ で20時間加熱した後、冷却した。得られた反応物をイオン交換水中に投入攪拌し、デカンテーション、上澄み排水、注水、攪拌を8回繰り返したところ、清澄な上澄み中に合金粉末だけが沈降した状態となり、カルシウム分は除去されていた。この液を濾過し、固形分を真空乾燥して、 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 系合金の粉末が得られた。

【0049】得られた合金の組成分布を調べるため、EPMAでサマリウム原子と鉄原子の濃度分布の観察を行ったところ、両元素とも濃度の偏りは認められなかった。さらに粉末X線回折によると、非常に微弱な回折ピークも含めて主相のサマリウム-鉄-窒素系合金の回折ピーク以外のピークはなかった。磁気特性は、残留磁化 $11.2\text{KG}$ 、保磁力 $15.2\text{KOe}$ であった。

【0050】[実施例5]この実施例では、Rの群の酸化物とTの群の酸化物を混合し、それを還元拡散工程に供する前に一旦加熱して、複酸化物を含む原料を得る方法について示す。平均粒径 $0.3\mu\text{m}$ の $\text{Sm}_2\text{O}_3$ の粉末 $650\text{g}$ と、平均粒径 $1.3\mu\text{m}$ の $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の粉末 $2316\text{g}$ をボールミルを用いてイオン交換水中で2時間湿式混合し乾燥した。この状態でr値は $11.4$ となっている。この混合物を大気下 $1450^\circ\text{C}$ で7時間加熱し、冷却後再度ボールミルを用いてイオン交換水中で8時間湿式粉砕を行ない、乾燥して複酸化物を含んだ目標組成の平均粒径 $3.5\mu\text{m}$ の原料粉末を得た。得られた粉末をCu-K $\alpha$ を発生源とするX線回折測定を行った結果、 $2\theta$ で $33.1^\circ$ のピークから $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ が、 $31.9^\circ$ 、 $35.1^\circ$ 、 $50.4^\circ$ 、 $52.7^\circ$ 、 $54.8^\circ$ 、 $68.5^\circ$ のピークから、 $\text{Sm}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ 結晶が生成していることが確認された。

【0051】この粉砕物を水素ガスを流通させながら $600^\circ\text{C}$ で4時間加熱処理をし、得られた粉末のX線回折測定を行った結果、 $33.1^\circ$ の $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ のピークは認められる程度に低下し、代わりに $44.7^\circ$ に $\alpha\text{-Fe}$ のピークが検出された。また、 $\text{Sm}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ 結晶に関するピークは変化なかった。このことから、水素中加熱処理により得られた粉末は、 $\text{Sm}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ と $\alpha\text{-Fe}$ を主相とし、少量の $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ を含んだ粉末であると結論される。

【0052】水素還元されて得た粉末全量に $10\text{mm}$ 以下の粒状金属カルシウム $448.3\text{g}$ を混合して、鋼製

容器に入れ、ガス雰囲気炉の中でアルゴンガス雰囲気下1080℃の温度で10分加熱した後、冷却した。引き続き同じ炉内に窒素ガスを流しながら450℃で20時間加熱した後、冷却した。得られた反応物をイオン交換水中に投入攪拌し、デカンテーション、上澄み排水、注水、攪拌を8回繰り返したところ、清澄な上澄み中に合金粉末だけが沈降した状態となり、カルシウム分は除去されていた。この液を濾過し、固形分を真空乾燥して、Sm<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub>N<sub>3</sub>系合金の粉末が得られた。

【0053】得られた合金の組成分布を調べるため、EPMMAでサマリウム原子と鉄原子の濃度分布の観察を行ったところ、両元素とも濃度の偏りは認められなかった。さらに粉末X線回折によると、非常に微弱な回折ピークも含めて主相のSm<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub>N<sub>3</sub>系合金の回折ピーク以外のピークはなかった。合金粉末の磁気特性は、残留磁化10.9kG、保磁力14.2kOeであった。

【0054】【比較例1】原料として平均粒径0.3μmのSm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の粉末698gと平均粒径5.3μmのカルボニル鉄1731gを、窒素雰囲気の乾式ボールミルで3時間混合した。この状態でr値は11.4となっている、取り出した粉末をさらに10mm以下の粒状金属カルシウム481.4gと混合した。得られた混合物を鋼製容器に入れ、ガス雰囲気炉の中でアルゴンガス雰囲気下1150℃の温度で1時間加熱して還元拡散を行った後、冷却した。引き続き同じ炉内に窒素ガスを流しながら450℃で20時間加熱して窒化した後、冷却した。

【0055】得られた反応物をイオン交換水中に投入攪拌し、デカンテーション、上澄み排水、注水、攪拌を8回繰り返したところ、清澄な上澄み中に合金粉末だけが沈降した状態となり、カルシウム分は除去されていた。この液を濾過し、固形分を真空乾燥して得られた粉末を窒素ガスをういたジェットミルで粉砕して、Sm<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub>N<sub>3</sub>系合金の粉末が得られた。

【0056】得られた合金の組成分布を調べるため、EPMMAでサマリウム原子と鉄原子の濃度分布の観察を行ったところ、両元素ともに部分により濃度の濃淡が認められた。さらに粉末X線回折によると、主相のSm<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub>N<sub>3</sub>系合金の回折ピーク以外に、明確なα-Feと微弱なSmFe<sub>7</sub>、SmFe<sub>5</sub>結晶の回折ピークがあった。得られた合金粉末の磁気特性は、残留磁化7.2kG、保磁力3.4kOeであった。

【0057】【比較例2】原料としてSm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の粉末698gとα-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の粉末2480gをボールミルを用いてイオン交換水中で30分湿式混合し、乾燥した。この状態でr値は11.4となっている。この混合粉末を水素ガスを流通させながら550℃で6時間加熱処理して還元した。還元物はX線回折の結果、Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とα-Feに由来するピークが主であり、α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>も少し残留していたが、複酸化物のピークは見あたらなかった。これは加熱温度が550℃と低温であり、雰囲気ガスを水素気流中の還元雰囲気であったためである。

【0058】得られた還元粉末全量に10mm以下の粒状金属カルシウム481.4gを混合して、鋼製容器に入れ、ガス雰囲気炉の中でアルゴンガス雰囲気下1150℃の温度で30分加熱した後、冷却した。引き続き同じ炉内に窒素ガスを流しながら450℃で20時間加熱した後、冷却した。得られた反応物をイオン交換水中に投入攪拌し、デカンテーション、上澄み排水、注水、攪拌を8回繰り返したところ、清澄な上澄み中に合金粉末だけが沈降した状態となり、カルシウム分は除去されていた。この液を濾過し、固形分を真空乾燥して、Sm<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub>N<sub>3</sub>系合金の粉末が得られた。

【0059】得られた合金の組成分布を調べるため、EPMMAでサマリウム原子と鉄原子の濃度分布の観察を行ったところ、両元素ともに部分により濃度の濃淡が認められた。さらに粉末X線回折によると、主相のSm<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub>N<sub>3</sub>系合金の回折ピーク以外に、明確なα-Feと微弱な同定不能の回折ピークがあった。得られた合金粉末の磁気特性は、残留磁化9.3kG、保磁力12.5kOeであった。

【0060】

【発明の効果】以上説明したように、本発明に従い、希土類元素と遷移金属元素の複酸化物を少なくとも含む原料混合物を還元拡散することで、組成的にも結晶的にも均一な希土類遷移金属系合金粉末を得ることができ、磁性材料の磁気特性は大幅に改善された。しかも高揮発成分のSmの仕込み比率を削減することが可能となった。

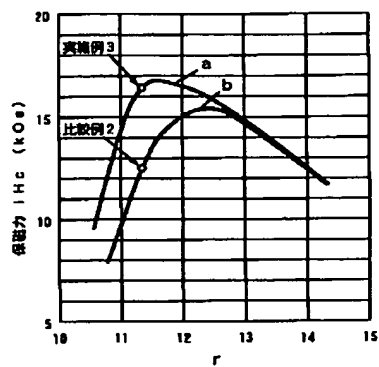
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明品と比較品の保磁力とr値の関係を示す特性図

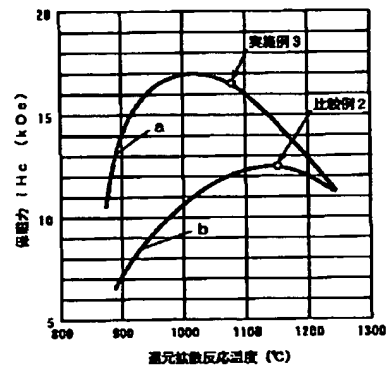
【図2】本発明品と比較品の保磁力と還元拡散反応温度の関係を示す特性図



【図1】



【図2】



フロントページの続き

Fターム(参考) 4K017 AA04 BA06 BB12 DA02 EH01  
 FB10  
 5E040 AA03 AA19 CA01 HB09 HB17  
 NN01 NN18